

# Résolution du tartrate de soude et d'ammonium par cristallisation

*Thierry Ruchon*

## Sommaire

---

<b>A.</b>	<b>La découverte du dédoublement spontané des tartrates</b> . . . . .	<b>3</b>
<b>B.</b>	<b>Revue de presse</b> . . . . .	<b>4</b>
<b>C.</b>	<b>Mode opératoire</b> . . . . .	<b>5</b>
	C.1 Préparation de la solution . . . . .	5
	C.2 Cristallisation . . . . .	6
	C.3 Tri des cristaux . . . . .	6
<b>D.</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>8</b>

---

## A. La découverte du dédoublement spontané des tartrates

EN 1811, Arago initie l'étude des milieux chiraux en découvrant ce qu'on appelle aujourd'hui la *polarisation rotatoire* ou l'*activité optique* du quartz cristallin [1]. Quatre ans plus tard, Biot découvre le même phénomène dans des liquides organiques, comme l'essence de térébenthine, des solutions de camphre ou des huiles de citron, prouvant que l'activité optique peut avoir une origine moléculaire [2]. Par la suite, il observe cette propriété sur de nombreux autres produits, parmi lesquels des solutions de la seule forme d'acide tartrique connue à l'époque, l'acide tartrique droit [3]. Par ailleurs, en 1820, Kestner, un industriel spécialisé dans la fabrication de l'acide tartrique à partir de sous-produits du vin, obtient, accidentellement, un produit jusqu'alors inconnu. Il est prouvé qu'il a, curieusement, la même composition chimique que l'acide tartrique [4] mais aucune activité optique [5]. Confronté à cette énigme, Gay-Lussac propose de l'appeler acide racémique («acide du vin»). En 1848, Kestner confie un échantillon d'acide racémique à Pasteur. En faisant cristalliser le sel de soude et d'ammonium de cet acide, Pasteur obtient deux types de cristaux dissymétriques et images l'un de l'autre dans un miroir mais non superposables<sup>1</sup>. En testant leur pouvoir rotatoire en solution, à sa surprise, il s'aperçoit que les cristaux droits ont la même rotation que l'acide tartrique droit [6]. Il identifie alors le composé droit extrait de l'acide racémique à l'acide tartrique droit. Il s'aperçoit de plus que les cristaux gauches ont une rotation exactement opposée à celle des cristaux droits. Il suppose alors que les deux composants de l'acide racémique qu'il a séparé ne diffèrent que par des structures moléculaires images l'une de l'autre dans un miroir : il introduit le concept de dissymétrie moléculaire.

Nous avons essayé de reproduire l'expérience de Pasteur. Nous exposons ici le compte rendu de ces essais, proposant un protocole «moderne» pour la réussir.

---

<sup>1</sup>Aujourd'hui, ces composés sont dits énantiomères l'un de l'autre.

## B. Revue de presse

Malgré la célébrité de cet exemple, très peu de protocoles précis conduisant au dédoublement de Pasteur sont disponibles dans la littérature. Outre les publications originales de Pasteur qui ne fournissent pas de mode opératoire précis [6], citons tout de même les travaux de Kovacs [7], et les articles historiques de Jean Jacques [8], de Kauffman et Myers [9, 10] et de Tobe [11]. L'obtention de cristaux séparés et énantiomériquement enrichis dans un premier temps, puis leur tri dans un deuxième temps, est très délicate<sup>2</sup>. En particulier, le démarrage de la cristallisation est très sensible aux conditions extérieures et à d'éventuelles impuretés. Ainsi parmi plusieurs échantillons d'une même solution saturée, laissés à cristalliser dans des béchers identiques sur une même paillasse, on observe aussi bien la formation de cristaux que des prises en masse<sup>3</sup>. Nous donnerons donc simplement quelques indications des conditions qui nous ont parues favorables au dédoublement.

## C. Mode opératoire

### C.1 Préparation de la solution

Les plus beaux cristaux ont été obtenus en utilisant le mode opératoire suivant. À température ambiante, 100 g d'acide tartrique racémique sont dissous dans un bécher contenant 265 g d'eau ; 45 g de carbonate de sodium sont dissous dans un autre bécher contenant 100 g d'eau. La quantité d'eau dans le premier bécher, qui n'est pas critique, doit être suffisante pour permettre une dissolution complète. Dans deux autres béchers, deux quantités égales de la solution d'acide racémique sont prélevées, par exemple 172 g dans chacun. L'un d'eux est neutralisé avec 123,4 g de la solution de carbonate de sodium, l'autre avec 47,1 g d'une solution d'ammoniaque à 25%.

<sup>2</sup> Jean Jacques avertit ainsi son lecteur : « *Aux esprits curieux qui voudraient se rendre compte par eux-mêmes de la performance que représente la découverte d'apparence si évidente du jeune Pasteur, je conseille d'essayer d'observer l'hémiédrie du tartrate de sodium et d'ammonium.* » [8]

<sup>3</sup> Kaufmann et Myers nous ont indiqué, dans une correspondance privée, avoir rencontré des difficultés similaires « [...] this led us to believe the key was dust in the laboratory or an open window [12] ».

Les quantités données ici sont indicatives, dans la pratique l'ajout de carbonate de sodium est arrêté quand le pH vaut 7, l'ajout d'ammoniaque quand le pH vaut 8<sup>4</sup>. Pendant l'ajout de carbonate de sodium, il se produit une effervescence qui diminue au fur et à mesure que le pH approche de 7. Pendant l'ajout de l'ammoniaque, on observe temporairement une prise en masse qui disparaît une fois tout l'ammoniaque ajouté. Les deux solutions neutres sont ensuite mélangées dans un cristalliseur placé sur une plaque chauffante réglée à 60 ° C avec une agitation modérée. La solution est alors évaporée d'environ la moitié à cette température, ce qui peut prendre une ou deux heures. En cours d'évaporation, on observe en général un dégagement d'ammoniaque. Il est compensé de temps en temps par l'ajout de quelques millilitres d'ammoniaque, ce qui permet de maintenir le pH entre 7 et 8 tout au long de l'évaporation. Quand les tout premiers petits morceaux solides apparaissent dans la solution, ce qui indique que la solution est saturée à 60 ° C, 15 mL d'eau environ sont ajoutés. La solution est alors filtrée sur buchner et tombe dans un cristalliseur de 15 cm de diamètre. Il y a finalement 10 à 15 mm de solution qui est laissée à l'air libre dans le cristalliseur dans une pièce à 20 ° C.

## C.2 Cristallisation

Les plus beaux cristaux sont obtenus quand la cristallisation commence au bout d'un à deux jours. Au delà, si rien ne se passe, l'ensemble finit en général par prendre en masse. De même, quand les premiers cristaux apparaissent trop tôt, au bout de la première heure, nous n'avons jamais observé de séparation des énantiomères. Il faut dans ce cas redissoudre la solution à 60 ° C et ajouter un peu plus d'eau. Les choix de la taille du cristalliseur et de l'endroit où il est posé, conditions qui fixent la vitesse d'évaporation, sont cruciaux. Un cristalliseur de 15 cm de diamètre contenant environ 15 mm de solution a donné les meilleurs résultats. En effet, dans des cristalliseurs trop petits, les cristaux ne croissent pas séparément et la séparation des mâcles qui se forment devient ensuite difficile. La taille des cristaux varie de quelques millimètres à 1 ou 2 cm au bout de trois à

---

<sup>4</sup> Nous suivons là l'indication de Pasteur qui remarque, dans un compte rendu de 1850, qu'un léger excès d'ammoniaque favorise la cristallisation [13].

cinq jours. La figure 1.a est une photographie du cristalliseur avant que les deux cristaux de la figure 1.b ne soient prélevés.

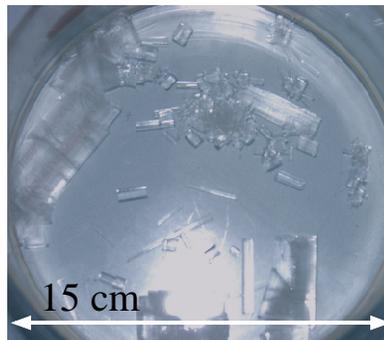
### C.3 Tri des cristaux

L'étape suivante consiste à trier les cristaux. La figure 1.c reprend une planche publiée par Pasteur qui lui permettait de séparer les cristaux gauches des cristaux droits. Pour notre part, nous avons des difficultés pour identifier avec assurance nos cristaux aux dessins de Pasteur. Nous les avons donc triés suivant deux autres méthodes :

1. La mesure du signe de l'activité optique de solutions obtenues en dissolvant séparément les cristaux.
2. Une méthode chimique due à Jungfleish [14] qui exploite la différence de solubilité entre les racémates et les produits énantiomériquement purs. Deux solutions tests ont été préparées. Elle contiennent respectivement 2 g d'acide tartrique gauche (resp. droit) et 1,5 g de chlorure de calcium dissous dans 5 g d'eau. Deux petits morceaux du cristal à tester sont prélevés à l'aide d'un cutter et dissous dans deux gouttes d'eau sur des lames porte-objet. Une goutte de la solution test gauche est ajoutée à l'une des solutions formées et une goutte de la solution test droite à l'autre solution. Si le cristal ne contient que du tartrate de sodium et d'ammonium droit (resp. gauche), alors la goutte à laquelle à été ajouté du tartrate de calcium gauche (resp. droit) précipite immédiatement. L'autre goutte reste claire. Si les deux gouttes précipitent, c'est que le cristal est un racémate.

Cette dernière méthode est beaucoup plus rapide que la première et ne nécessite de prélever que quelques milligrammes des cristaux. Elle a permis de déterminer facilement la chiralité de nombreux cristaux. Ainsi, par exemple, au cours d'une cristallisation 53 cristaux ont été extraits. Parmi eux 24 se sont révélés être droits(45,3%), 23 gauches (43,4%) et 6 racémiques (11,3%). En masse, il y avait 2,516 g de cristaux droits (41,7%), 2,564 g de cristaux gauches (42,5%) et 0,953 g de racémique (15,8%). Cet équilibre entre cristaux gauches et droits est conforme à ce qui est attendu en l'absence d'influence dissymétrique.

(a)



(b)



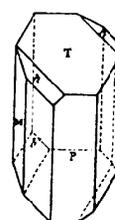
(c)

Fig. 1.



Dextro.

Fig. 4.



Levo.

**Figure 1** - (a) Photographie d'un cristalliseur où des cristaux de tartrates se sont formés. (b) Photographies de deux cristaux sortis de ce cristalliseur, l'un de L-tartrate (à gauche) et l'autre de D-tartrate (à droite). (c) Planche extraite d'un mémoire de Pasteur décrivant les mêmes cristaux [6].

## **D. Conclusion**

Nous avons effectué de nombreux essais étalés sur trois années. Contrairement à ce qu'on lit parfois, nous n'avons pas pu observer d'influence de la saison. Le protocole proposé ici semble maintenant – relativement – reproductible quant à l'obtention de monocristaux. L'équilibre gauche/droite est souvent réalisé. Cependant, nous avons aussi parfois obtenu 100% de cristaux gauches sans comprendre l'origine de cette cristallisation sélective.

En conclusion, il semble que cette expérience nécessite une plus grande habileté que celle d'un étudiant de thèse sans expérience particulière de la cristallographie. Par contre, pour démontrer à des étudiants le principe du dédoublement spontané par cristallisation, un autre cas marche extrêmement bien : celui des chlorates. De plus les cristaux obtenus sont isotropes et leur activité optique élevée, ce qui permet un tri très simple grâce à deux polaroïds.



# Bibliographie

- [1] F. ARAGO : «*Sur une modification remarquable qu'éprouvent les rayons lumineux dans leur passage à travers certains corps diaphanes et sur quelques autres nouveaux phénomènes d'optique*». Mémoires de la classe des sciences math. et phys. de l'Institut Impérial de France, **1**, 93–134 (1811). [2](#)
- [2] J.-B. BIOT : «*Phénomènes de polarisation successive, observés dans les fluides homogènes*». Bulletin de la Société Philomatique de Paris, **1**, 190–192 (1815). [2](#)
- [3] J.-B. BIOT : «*Mémoire sur la polarisation circulaire et sur ses applications à la chimie organique*». Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, **13**, 39–175 (1835). Ce mémoire a été lu à l'Académie le 5 novembre 1832. [2](#)
- [4] J. L. GAY-LUSSAC. Schweigger's journal, **48**, 381 (1828). [2](#)
- [5] J.-B. BIOT. Annales de chimie et de physique (II), **69**, 22 (1838). [2](#)
- [6] L. PASTEUR : «*Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens de la polarisation rotatoire*». Annales de chimie et de physique, **24**, 442–459 (1848). [2](#), [3](#), [6](#)
- [7] K. L. KOVACS et L. KESZTHELYI : «*Unconsidered sources of chirality in nature*». Origins of life, **11**, 93–103 (1981). [3](#)
- [8] J. JACQUES : «*L'observation d'un chimiste nommé Pasteur*». La recherche, **282**, 102–105 (1995). [3](#)
- [9] G. B. KAUFMANN et R. D. MYERS : «*The resolution of racemic acid*». Journal of chemical education, **52** (12), 777–781 (1975). [3](#)

- [10] G. B. KAUFMANN et R. D. MYERS : «*Pasteur's resolution of racemic acid : a sesquicentennial retrospect and a new translation*». The chemical educator, **3** (6), 1–18 (1998). [3](#)
- [11] Y. TOBE : «*The reexamination of Pasteur's experiment in Japan*». Mendeleev communications electronic version, **3**, 1–2 (2003). [3](#)
- [12] G. B. KAUFMANN et R. D. MYERS (2003). Communication personnelle. [3](#)
- [13] L. PASTEUR : «*Recherches sur les propriétés spécifiques des deux acides qui composent l'acide racémique*». Annales de chimie et de physique, **28**, 56–99 (1850). [4](#)
- [14] E. JUNGFLEISH : «*Sur le dédoublement de l'acide racémique*». Journal de pharmacie et de chimie, **5** (5), 346–357 (1882). [5](#)